

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-149580
(43)Date of publication of application : 13.06.1995

(51)Int.Cl. C04B 38/00
B01J 20/04
C01F 11/04
C01F 11/06

(21)Application number : 04-345159 (71)Applicant : SUZUKI KOGYO KK
SUZUKI KO
(22)Date of filing : 02.12.1992 (72)Inventor : SUZUKI KO

(54) CALCIUM OXIDE POROUS MATERIAL HAVING HIGH ACTIVITY AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a calcium oxide porous material having a large specific surface area and high activity, and at the same time having large particle diameters and accordingly easy handleability by granulating fine powder of calcium hydroxide or calcium carbonate followed by calcining under specified heating conditions at a relatively low temperature.

CONSTITUTION: This high-active calcium-oxide porous material has a specific surface area of $\geq 5\text{m}^2/\text{g}$ and particle diameters of $\geq 1\text{mm}$. For producing this material, at first calcium hydroxide powder or calcium carbonate powder having particle diameters of $\leq 300\mu\text{m}$ is granulated to granules having particle diameter of $\geq 1\text{mm}$. Subsequently, (1) in the case of calcium hydroxide, the obtained granules are heated under a normal pressure and calcined while the temperature is increased from 390°C to 480°C taking at least 5min. And, (2) in the case of calcium carbonate, the granules are heated under a normal pressure and calcined while the temperature is increased from 700°C to 780°C taking at least 5 min. Optionally in both cases, the granules are further calcined up to 950°C within the period of the time in which the CO₂ reaction ratio does not decrease to and below 40%.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-149580

(43)公開日 平成7年(1995)6月13日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 38/00	3 0 3 Z			
B 0 1 J 20/04	A	7202-4G		
C 0 1 F 11/04		9040-4G		
11/06		9040-4G		

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全5頁)

(21)出願番号 特願平4-345159	(71)出願人 鈴木工業株式会社 岡山県新見市井倉479番地の1
(22)出願日 平成4年(1992)12月2日	(71)出願人 592026691 鈴木 香 岡山県新見市井倉479番地の1
	(72)発明者 鈴木 香 岡山県新見市井倉479番地の1 鈴木工業 株式会社内
	(74)代理人 弁理士 阿形 明 (外1名)

(54)【発明の名称】高活性酸化カルシウム多孔質体及びその製造方法

(57)【要約】

【構成】少なくとも5m²/gの比表面積及び少なくとも1mmの粒径をもつ高活性酸化カルシウム多孔質体であって、これは粒径300μm以下の水酸化カルシウム粉末の顆粒を390~480℃の間を少なくとも5分間で昇温させて焼成するか、あるいは粒径300μm以下の炭酸カルシウム粉末の顆粒を700~780℃の間を少なくとも5分間で昇温させて焼成することによって得られる。

【効果】非常に高い活性を示し、かつ粒度が大きい状態で用いるので、触媒、排気ガス吸着剤、製鋼用保温剤、製鋼用フランクスとして好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも $5\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積及び少なくとも1mmの粒径をもつ水酸化カルシウム又は炭酸カルシウムの造粒体焼成物から成る高活性酸化カルシウム多孔質体。

【請求項2】 粒径 $300\mu\text{m}$ 以下の水酸化カルシウム粉末を粒径少なくとも1mmの顆粒に造粒し、この造粒体を常圧下加熱し、 $390\sim480^\circ\text{C}$ の間を少なくとも5分間かけて昇温させて焼成することを特徴とする請求項1記載の高活性酸化カルシウム多孔質体の製造方法。

【請求項3】 粒径 $300\mu\text{m}$ 以下の水酸化カルシウム粉末を粒径少なくとも1mmの顆粒に造粒し、この造粒体を常圧下加熱し、 $390\sim480^\circ\text{C}$ の間を少なくとも5分間かけて昇温させたのち、さらに $480\sim950^\circ\text{C}$ の範囲内の任意の温度において、 CO_2 反応率が40%以下に低下しない範囲内の時間で焼成することを特徴とする請求項1記載の高活性酸化カルシウム多孔質体の製造方法。

【請求項4】 粒径 $300\mu\text{m}$ 以下の炭酸カルシウム粉末を粒径少なくとも1mmの顆粒に造粒し、この造粒体を常圧下加熱し、 $700\sim780^\circ\text{C}$ の間を少なくとも5分間かけて昇温させ焼成することを特徴とする請求項1記載の高活性酸化カルシウム多孔質体の製造方法。

【請求項5】 粒径 $300\mu\text{m}$ 以下の炭酸カルシウム粉末を粒径少なくとも1mmの顆粒に造粒し、この造粒体を常圧下加熱し、 $700\sim780^\circ\text{C}$ の間を少なくとも5分間かけて昇温させたのち、さらに $780\sim950^\circ\text{C}$ の範囲内の任意の温度において、 CO_2 反応率が40%以下に低下しない範囲内の時間で焼成することを特徴とする請求項1記載の高活性酸化カルシウム多孔質体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、比表面積が大きく、しかも粒度が大きくて取り扱いやすい高活性酸化カルシウム多孔質体及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 酸化カルシウムは、通常炭酸カルシウムを焼成することによって製造されているが、このものは焼成温度によって活性度が異なることが知られている。すなわち、炭酸カルシウムの脱炭酸温度に近い焼成温度で得られるものは軟焼生石灰といわれ活性に富むが、さらに高温で焼成されるものは硬焼生石灰といわれ活性が低い。これは、酸化カルシウムの結晶の成長と焼締りにより開口空隙率の低下、換言すると比表面積が低下するためである。例えば純粹品についていえば軟焼生石灰の開口空隙率は約50%、比表面積は約 $2\text{ m}^2/\text{g}$ であるのに対し、硬焼生石灰の開口空隙率は約10%、比表面積は約 $0.04\text{ m}^2/\text{g}$ と非常に小さくなっている。

【0003】 これまで、高活性の酸化カルシウムを得る

ために、粉末度を小さくして、比表面積を大きくする試みがなされてきたが、炭酸カルシウムの粉末を小さくすることには限度があるため、炭酸カルシウムを原料として用いる限り、あまり比表面積を大きくすることができず、常圧での焼成による酸化カルシウム粉末の最も大きい比表面積は $3\text{ m}^2/\text{g}$ 程度である。また、真空下での焼成により活性度を高めることも提案されているが、設備上多くの問題があり、実用化されていない〔「ギプサム・アンド・ライム (Gypsum & Lime)」、第178号、第31~40ページ〕。

【0004】 他方、水酸化カルシウムの微細粉末を原料として用い、これを真空下 $300\sim390^\circ\text{C}$ の温度で焼成して $110\sim133\text{ m}^2/\text{g}$ という大きい比表面積の酸化カルシウム粉末を製造した例も知られているが

〔「ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・セラミック・ソサエティ (J. Am. Ceramic Soc.)」、第64巻、第2号、第74~80ページ〕、この方法により得られる粉末は、高活性ではあるとしても、粒径 $1\sim10\mu\text{m}$ と微細なものであるため、取り扱いにくく、その利用分野が制限されるのを免れない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、比表面積が大きく、したがって高活性で、しかも粒度が大きくて取り扱いやすく、触媒、排気ガス用吸着剤、製鋼用保材、製鋼用フラックスなど広い範囲にわたって利用可能な高活性酸化カルシウム多孔質体を提供することを目的としてなされたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、高活性酸化カルシウムを得るために鋭意研究を重ねた結果、水酸化カルシウム又は炭酸カルシウムの微粉末を造粒したのち、所定の加熱条件下、比較的低い温度で焼成して得た酸化カルシウム多孔質体が大きい粒度であるにもかかわらず、高活性を示すことを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0007】 すなわち、本発明は、少なくとも $5\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積及び少なくとも1mmの粒径をもつ水酸化カルシウム又は炭酸カルシウムの造粒体焼成物から成る高活性酸化カルシウム多孔質体を提供するものである。

【0008】 本発明によれば、このような高活性酸化カルシウム多孔質体は、粒径 $300\mu\text{m}$ 以下の水酸化カルシウム粉末を粒径少なくとも1mmの顆粒に造粒し、この造粒体を常圧下加熱し、 $390\sim480^\circ\text{C}$ の間を少なくとも5分間かけて昇温するか、あるいは粒径 $300\mu\text{m}$ 以下の炭酸カルシウム粉末を粒径少なくとも1mmの顆粒に造粒し、この造粒体を常圧下加熱し、 $700\sim780^\circ\text{C}$ の間を少なくとも5分間かけて昇温させ、必要に応じさらに 950°C までの温度で CO_2 反応率が40%以下に低下しない範囲内の時間で焼成することにより製造することができる。

【0009】この際に、原料として用いる水酸化カルシウムは、市販水酸化カルシウム（消石灰）をそのまま用いてもよいし、市販酸化カルシウム（生石灰）の水和生成物を用いることでもできるが、不純分が混入すると得られる酸化カルシウムの活性度が低下するので、できるだけ純度の高いものを用いるのが好ましい。この水酸化カルシウムは、平均粒径10～300μmの粉末として用いられる。

【0010】また、炭酸カルシウムは、軽質、重質のいずれでもよく、市販品をそのまま用いてもよいし、水酸化カルシウム水溶液に二酸化炭素を通して製造したもの用いてもよい。

【0011】次に、水酸化カルシウム粉末又は炭酸カルシウム粉末の造粒は、これに水を加えて混練りし、慣用の造粒機を用いて最小直径、少なくとも1mm、例えは直径3～6mm、長さ3～6mm程度の円柱状顆粒に押し出し成形することによって行われる。この際添加する水分の量としては、水酸化カルシウムの重量に基づき5～25重量%の範囲が適当である。この造粒に際しては、保形性を向上させるために、所望に応じ有機バインダーを添加することもできる。この有機バインダーとしては、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリビニルアルコールなどの水溶性高分子物質が用いられる。この有機バインダーの添加量は、水酸化カルシウムの重量当り0.5～5%の範囲が適当である。

【0012】このようにして得た造粒体は、次いで例えば電気炉を用いて焼成されるが、この焼成条件としては、水酸化カルシウムの場合、390～480℃の範囲の間を少なくとも5分間、炭酸カルシウムの場合700～780℃の範囲の間を少なくとも5分間かけて昇温させることが必要である。これ以外の条件で焼成した場合、比表面積5m²/g以上の高活性のものを得ることができない。

【0013】この際の昇温速度としては1～10℃/分の範囲が好ましく、また水酸化カルシウムの場合480℃、炭酸カルシウムの場合780℃の上限に達したならば、できるだけ早く加熱を停止するのが好ましい。細孔分布スペクトルを測定すると、この時点において、0.02～0.2μm付近でピークが認められる。

【0014】大量処理の際は、仕込原料の完全な焼成をはかるために、さらに昇温を続行せざることが必要になるが、この場合は950℃を超えない温度で、しかもCO₂反応率が40%未満にならないように注意して行わなければならない。これは例えば一定時間経過ごとにサンプルを抜き出し、そのサンプルについて、CO₂反応率を測定することによって行われる。

【0015】この加熱時間が長すぎ、CO₂反応率が40%以下に低下した状態になると、いったん得られた高活性酸化カルシウムの凝結が起つて、活性度が低下しあじめ、時間が増加するとともに、この傾向は著しくな

る。

【0016】本発明におけるCO₂反応率は、サンプルにあらかじめCO₂濃度が知られているCO₂とN₂との混合ガスを、20℃において1分間接触させ、接触前後のCO₂濃度の差を接触前のCO₂濃度で除し、100を乗じたものとして定義される。

【0017】上記の焼成に際しては、フッ化カルシウムのような低温で分解する還元剤を添加することにより、焼成時間を短縮することができる。また本発明方法によれば、上記の製造条件を選択することにより、活性度を所望の程度に調整された酸化カルシウムを得ることができる。

【0018】このようにして、比表面積が5m²/g以上、通常は10～60m²/gの高活性をもつ酸化カルシウム多孔質体が、径1～6mmの粒状体として得られる。この多孔質体は、必要に応じ、さらに細かく粉碎して各種用途に供せられる。

【0019】

【発明の効果】本発明の酸化カルシウムは、少なくとも5m²/gの大きい比表面積を有するので、非常に高い活性を示す上に、多孔質体であるため、従来の酸化カルシウムよりも大きい粒度の製品として、触媒、排気ガス吸着剤、製鋼用保温剤、製鋼用フラックスなどに利用しうるので、非常に取り扱いやすいという利点がある。また、本発明方法によれば、製造条件の選択により、使用目的に応じた活性度をもつ酸化カルシウムを得ることができるという利点もある。

【0020】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、各例におけるCO₂反応率及び比表面積は、次のようにして求めたものである。

(1) CO₂反応率：試料5gを内径20mm、長さ600mmの円筒状反応器に装入し、温度20℃において100ml/分の割合でCO₂ガスとN₂ガスとの混合物を通過させ、試料と接触する前後における混合物中のCO₂濃度をJIS R 6124燃焼容量法により測定し、得られた結果より次式にしたがって計算した。

【0021】

【数1】

【0022】(2) 比表面積：各試料0.5gを、モノソープ比表面積測定装置（湯浅アイオニクス社製）を用いて、BET底点法により測定したのち、得られた測定値を2倍して1g当たりの表面積とした。

【0023】実施例1

水酸化カルシウム粉末〔鈴木工業（株）製、工業用消石灰、純度95.9%、粒度300μm以下〕に水25重量%を加え、ディスクペレター〔（株）不二パウダル製〕を用いて直径3mm、長さ3mmの顆粒に造粒した。

【0024】この造粒体を電気炉に入れ、昇温速度1℃

／分で470℃まで加熱し、470℃に達したとき、ただちに電気炉より取り出し、放冷した。この際の390℃から480℃までの昇温時間は90分であった。

【0025】このものの細孔分布を細孔分布計（マイクロメディックス社製POROSIZER 9310）を用いて測定したところ、0.06μmの位置に最高ピークが認められた。また、このもののCO₂反応率は97%、比表面積は57.67m²/gであった。

【0026】実施例2

炭酸カルシウム粉末〔備北粉化（株）製、純度98%、粒度150μm以下〕を直径3mm、長さ3mmの顆粒に造粒し、この造粒体を電気炉に入れ、室温から780℃まで、昇温速度1℃/分で加熱し、780℃に達すると同時に電気炉より取り出し、放冷した。この際の700℃から780℃までの昇温時間は80分であった。このもののCO₂反応率は95%、比表面積は35.86

m²/gであった。

【0027】実施例3～6

水酸化カルシウム粉末〔鈴木工業（株）製、工業用消石灰、純度95.9%〕を45μm以下、45～75μm、75～150μm及び150～300μmのフラクションに分級し、それぞれのフラクションの粉末に水25重量%を加えディスクペレーター〔（株）不二パウダル製〕を用いて直径3mm、長さ3～4mmの顆粒に造粒し、この造粒体を昇温速度10℃/分で700℃まで加熱し、次いで900℃の加熱温度で1時間焼成した。このようにして得た酸化カルシウム多孔質体について、CO₂反応率及び比表面積を測定した。この結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

試料	フラクションの粒度	比表面積(m ² /g)	CO ₂ 反応率(%)
実施例3	45μm以下	20.02	92.53
実施例4	45～75μm	13.86	95.71
実施例5	75～150μm	8.92	93.58
実施例6	150～300μm	7.66	91.18

【0029】この表から明らかなように、粒径300μm以下の水酸化カルシウム粉末はいずれも比表面積5m²/g以上の酸化カルシウムを与える。

【0030】実施例7

実施例1で用いた水酸化カルシウムを直径3mm、長さ3mmに造粒したのち、電気炉に入れて、昇温速度10℃/分で700℃まで加熱し、この温度で30分間焼成した。この際の390℃から470℃までの昇温時間は8分であった。このようにして得た酸化カルシウム多孔質体の細孔分布を測定した。この結果、本発明品は、0.02～0.2μmの範囲の細孔を有することが分つ

た。

【0031】実施例8～13、比較例1

実施例6で用いたものと同じ水酸化カルシウム粉末を直径3mm、長さ3mmに造粒し、電気炉により昇温速度10℃/分で、室温から400～1100℃の間の異なる温度まで加熱し、各30分間焼成した。この際の390℃から470℃までの昇温時間は8分であった。このようにして得られた酸化カルシウム多孔質体のCO₂反応率及び比表面積を測定し、その結果を表2に示す。

【0032】

【表2】

試料	最終加熱温度(℃)	比表面積(m ² /g)	CO ₂ 反応率(%)
実施例8	500	21.41	93.17
実施例9	600	23.68	94.35
実施例10	700	18.53	97.18
実施例11	800	15.84	96.42
実施例12	900	10.41	96.07
実施例13	950	6.97	92.54
比較例1	1100	3.50	52.34

【0033】実施例14～16、比較例2

実施例2で用いたものと同じ、粒度150μm以下の炭酸カルシウム粉末を直径3mm、長さ3～4mmに造粒し、この造粒体を電気炉に装入し、室温からそれぞれ800℃、900℃、950℃及び1100℃の温度まで

10℃/分の速度で昇温し、最高温度に達してから30分間焼成した。次いで各試料を電気炉から取り出して冷却して、酸化カルシウム多孔質体を得た。このもののCO₂反応率及び比表面積を測定し、その結果を表3に示す。

【0034】

【表3】

試 料	最高加熱温度 (°C)	比表面積 (m²/g)	CO₂ 反応率 (%)
実施例14	800	8.54	93.89
実施例15	900	12.72	97.00
実施例16	950	10.08	95.05
比較例2	1100	4.62	65.21